

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C03C 3/06, C03B 19/04, C03C 4/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/40319 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. September 1998 (17.09.98)
---	----	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01311  
(22) Internationales Anmeldedatum: 6. März 1998 (06.03.98)  
(30) Prioritätsdaten:  
197 09 379.5 7. März 1997 (07.03.97) DE  
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SCHOTT  
ML GMBH [DE/DE]; Göschwitzer Strasse 20, D-07745  
Jena (DE).  
(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CORIAND, Frank [DE/DE];  
Carolinenstrasse 12, D-07747 Jena (DE). MENZEL,  
Andreas [DE/DE]; Grüne Aue 44, D-07745 Jena (DE).  
VOITSCH, Andreas [DE/DE]; Schrödingerstrasse 82,  
D-07745 Jena (DE).  
(74) Anwälte: BOCK, Gerhard usw.; Patentanwaltsbüro Pfeiffer &  
Partner, Helmholtzweg 4, D-07743 Jena (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE,  
CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE).

Veröffentlicht

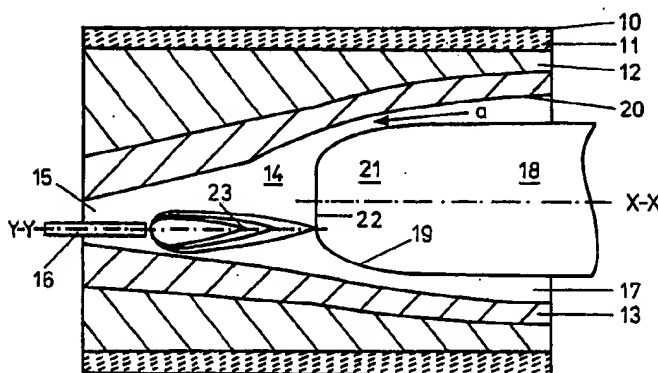
Mit internationalem Recherchenbericht.  
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.

(54) Title: SYNTHETIC QUARTZ GLASS PREFORM AND DEVICE FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: VORFORM AUS SYNTHETISCHEM KIESELGLAS UND VORRICHTUNG ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to a synthetic quartz glass preform which is produced according to the flame hydrolysis technique with subsequent cooling and is suitable for the application of high-energy DUV radiation in the wave length range under 250 nm. Said preform has a core area which contains  $\geq 1150$  ppm OH, a strain double refraction of  $\leq 5$  nm/cm and a resistance to high-energy DUV radiation as a result of a transmission reduction of  $\Delta T \leq 0.1$  %/cm thickness. The quartz glass has been exposed to the following radiation: wave-length  $\lambda_1 = 248$  nm, laser shot frequency  $\geq 300$  Hz, laser shot value  $\geq 10^9$  and lumination  $\leq 10$  mJ/cm<sup>2</sup>, and wavelength  $\lambda_2 = 193$  nm, laser shot frequency  $\geq 300$  Hz, laser shot value  $\geq 10^9$  and lumination  $\leq 5$  mJ/cm<sup>2</sup>. A device for producing said preform comprises a horizontally positioned muffle with two different-sized openings facing each other. The larger of said openings is for removing the preform, the smaller opening being for introducing a burner. The internal chamber of the muffle narrows from the larger opening to the smaller opening.



### (57) Zusammenfassung

Eine Vorform aus synthetischem Kieselglas, die nach dem Verfahren der Flammenhydrolyse mit nachfolgender Kühlung hergestellt worden und zur Anwendung energiereicher DUV-Strahlung im Wellenlängenbereich unter 250 nm geeignet ist, weist einen Kernbereich auf, dessen OH-Gehalt  $\geq 1150$  ppm, dessen Spannungsdoppelbrechung  $\leq 5$  nm/cm und dessen Widerstandsfähigkeit gegenüber energiereicher DUV-Strahlung durch eine Transmissionsverringerng von  $\Delta T \leq 0,1$  %/cm Dicke gegeben ist. Dabei hat das Kieselglas folgende Bestrahlung erfahren: Wellenlänge  $\lambda_1 = 248$  nm, Laserschußfrequenz  $\geq 300$  Hz, Laserschußzahl  $\geq 10^9$  und Energiedichte  $\leq 10$  mJ/cm<sup>2</sup> sowie Wellenlänge  $\lambda_2 = 193$  nm, Laserschußfrequenz  $\geq 300$  Hz, Laserschußzahl  $\geq 10^9$  und Energiedichte  $\leq 5$  mJ/cm<sup>2</sup>. Eine Vorrichtung zur Herstellung der Vorform umfaßt eine horizontal angeordnete Muffel mit zwei gegenüberliegenden unterschiedlich großen Öffnungen, von denen die größere zur Entnahme der Vorform und die kleinere zur Einführung eines Brenners dient. Der Innenraum der Muffel verengt sich von der größeren zur kleineren Öffnung.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

- 1 -

Vorform aus synthetischem Kieselglas und Vorrichtung zu ihrer Herstellung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft eine Vorform aus synthetischem Kieselglas und eine Vorrichtung zu ihrer Herstellung gemäß der Gattung der Patentansprüche.

10 Entsprechend der Entwicklung in der Halbleiterindustrie selbst, aber auch durch den Einsatz von Erzeugnissen der Halbleiterindustrie auf diversen Anwendungsgebieten sowie durch eigenständige Entwicklungen, insbesondere auf den Fachgebieten Materialwirtschaft und Medizin, kommen Lichtquellen mit sehr hohen Energiedichten zum Einsatz. Vornehmlich sind dies Excimerlaser mit Arbeitswellenlängen von 248 nm  
15 und 193 nm. Die dabei verwendeten optischen Bauteile zur Abbildung und Strahlenführung sowie die Fotomasken, die ausschließlich aus synthetischem Kieselglas oder Kalziumfluorid bestehen, müssen die erforderliche optische Qualität aufweisen und dürfen diese optische Qualität im Dauereinsatz nicht verlieren. Die wichtigsten und am  
20 schwierigsten einzustellenden Qualitätsmerkmale der optischen Bauteile sind die optische Homogenität und die Widerstandsfähigkeit gegen Excimerlaserstrahlung im tiefen ultravioletten Licht (DUV). Es hat daher in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, diese Qualitätsmerkmale dauerhaft und reproduzierbar zu erreichen.

25 So ist aus der DE 42 04 406 A1 ein Verfahren zur Herstellung eines homogenen, schlierenfreien Körpers aus Quarzglas bekannt, bei dem ein stabförmiger Ausgangskörper verdrillt, thermisch mehrfach in einer Form aus geeignetem Fremdmaterial umgeformt und wieder verdrillt wird. In der EP 0 673 888 A1 wird dieses Verfahren durch Vermeidung jeglichen  
30 Kontaktes mit einem Fremdmaterial derart verändert, daß der danach hergestellte Quarzglaskörper in drei Richtungen optisch homogen und außerdem stabil gegenüber Excimerlaserstrahlung ist. In welchem Maße diese Stabilität erreicht wird, geht aus der EP 0 673 888 A1 nicht hervor. Auch ist das Verfahren sehr zeit- und kostenaufwendig.

35

- 2 -

Synthetisches Kieselglas zeichnet sich durch eine sehr gute Transmission im tiefen Bereich des ultravioletten Lichtes (DUV) aus. Wird es energiereicher kurzwelliger Strahlung ausgesetzt, die bspw. Excimerlaser bei 248 nm und 193 nm liefern, so kommt es zu fotochemischen Reaktionen, welche zur Ausbildung paramagnetischer Defekte führen, die für die Ausbildung von Absorptionsbanden und das Auftreten von Lumineszenzen verantwortlich sind. Die Stärke dieser fotochemischen Reaktionen ist von intrinsischen Defekten in Form von Bindungsanomalien abhängig. Ebenso verstärken Verunreinigungen im Netzwerk, die bspw. durch Atome von Übergangsmetallen und Chlor gegeben sind, die fotochemischen Reaktionen. Parallel zu diesen, die optischen Eigenschaften des Kieselglases beeinträchtigenden fotochemischen Reaktionen laufen Ausheilungsvorgänge ab, für die der OH-Gehalt und der Gehalt an freiem Wasserstoff im Kieselglas von Bedeutung ist.

Aus dem nachfolgend diskutiertem Stand der Technik ist es bekannt, synthetisches Kieselglas durch folgende einzeln oder kombiniert vorzunehmende Maßnahmen gegen hochenergiereiche Strahlung im DUV unempfindlich zu machen:

- Einbringung von molekularem Wasserstoff in kompaktes Kieselglas,
- Verwendung von besonders reinem Ausgangsrohstoff,
- Verwendung von chlorfreiem Ausgangsrohstoff,
- Dotierung des Kieselglases mit Fluor u. a.

Die EP 0 483 752 A1 (US 5 410 428) betrifft ein synthetisches Kieselglas mit einem Gehalt an molekularem Wasserstoff von mindestens  $5 \cdot 10^{16}$  Molekülen /cm<sup>3</sup>, das hergestellt wird, indem ein Kieselglaskörper in einem Ofen bei hoher Temperatur und hohem Druck während einer definierten Zeit solange einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt wird, bis sich in seinem Inneren die gewünschte Wasserstoffkonzentration eingestellt hat; danach wird der Kieselglaskörper definiert auf die Umgebungstemperatur abgekühlt. Dieses Kieselglas wird bereits als gegen energiereiche Strahlung im DUV sehr widerstandsfähig bezeichnet, obwohl es nur  $2 \cdot 10^6$

Laserschüssen ausgesetzt worden ist. Nachteilig ist die Notwendigkeit der Nachbehandlung des Kieselglases und die hierzu erforderlichen umfangreichen Sicherheitsvorkehrungen. Außerdem dürften die

hergestellten Kieselglaskörper mit den gewünschten Eigenschaften nicht sehr großvolumig sein.

Die EP 0 525 984 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Kieselglas, das einer Excimerlaserstrahlung ausgesetzt werden kann.

5 Allerdings ist seine Widerstandsfähigkeit nur bis zu einer Laserschußzahl von ca.  $10^6$  bei einer Energiedichte von  $200 \text{ mJ/cm}^2$ , einer Schußfrequenz von 100 Hz und einer Wellenlänge  $\lambda = 193 \text{ nm}$  dargestellt. Das Verfahren kommt nicht ohne einen speziellen Homogenisierungsschritt aus, der es aufwendig gestaltet.

10 Die EP 0 737 654 A1 betrifft ein synthetisches Kieselglas mit einem Gehalt an molekularem Wasserstoff von mindestens  $10^{18}$  Molekülen/ $\text{cm}^3$  und einem niedrigen OH-Gehalt von maximal 50 ppm, der bei einer Temperatur von maximal  $500^\circ\text{C}$  und unter hohem Druck mit  $\text{H}_2$  angereichert wurde. Die Widerstandsfähigkeit wird mit  $1,3 \cdot 10^7$   
15 Laserschüssen bei einer Energiedichte von  $350 \text{ mJ/cm}^2$ , einer Schußfrequenz von 400 Hz und einer Wellenlänge von 248 nm angegeben. Auch in diesem Fall ist eine Nachbehandlung des Kieselglases erforderlich, zu der ein chlorfreier Rohstoff benutzt werden kann.

In der US 5 364 433 A ist ein zur Herstellung von DUV-Stepperlinsen  
20 geeignetes synthetisches Kieselglas und ein Verfahren zu seiner Herstellung offenbart. Das Kieselglas weist einen OH-Gehalt von 10 - 100 ppm, einen Chlorgehalt von max. 200 ppm, einen Gehalt an molekularem Wasserstoff von  $< 10^{16}$  Moleküle/ $\text{cm}^3$ , eine Brechzahlhomogenität von  $> 5 \cdot 10^{-6}$  und eine Spannungsdoppelbrechung  
25 von  $> 5 \text{ nm/cm}$  auf. Die Widerstandsfähigkeit dieses Kieselglases gegen Excimerlaserstrahlung ist bei geringer Absorption nur bis zu einer geringen Schußzahl von  $0,8 \cdot 10^6$  (Energiedichte  $200 \text{ mJ/cm}^2$ , Schußfrequenz 100Hz,  $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) dargestellt. Die relativ geringe Widerstandsfähigkeit läßt sich daraus erklären, daß ein im  
30 Herstellungsverfahren vorgesehener Entwässerungsschritt zu einer Erhöhung des Cl-Gehaltes führt, der wiederum die DUV-Widerstandsfähigkeit herabsetzt. Ein außerdem vorgesehener Homogenisierungsschritt gestaltet das Verfahren aufwendiger.

Eine Substratplatte für Fotomasken, die einen  $\text{H}_2$ -Gehalt zwischen  $10^{17}$   
35 und  $10^{19}$  Moleküle/ $\text{cm}^3$  aufweist, enthält die EP 0 636 586 A1. Für die Herstellung abbildender optischer Bauelemente im DUV-Bereich, die

- 4 -

wesentlich höheren Anforderungen hinsichtlich der Transmission und der optische Homogenität unterliegen als Fotomasken, ist diese Lösung wenig oder nicht geeignet.

Die US 5 086 352 A offenbart optische Bauteile aus synthetischem Kieselglas, die in DUV-Excimerlaserstrahlung verwendet werden können, und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die optischen Bauteile weisen eine OH-Konzentration von wenigstens 100 ppm und eine dotierte Wasserstoffkonzentration von mindestens  $5 \cdot 10^{16}$  Moleküle/cm<sup>3</sup> (bzw. bei Entgasung abgegebene Menge von  $1 \cdot 10^{20}$  Moleküle/cm<sup>3</sup>) auf und sind frei von Schichtungen in wenigstens einer Richtung. Als chemische Reinheit des Bauteils werden im anspruchsvollsten Fall für Na, K und Li 50 ppb und für Mg, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni und Cu 10 ppb angegeben. Die Vorformen der optischen Bauteile werden dadurch charakterisiert, daß Schichtungen parallel zum einfallenden Licht nicht vorhanden sind, daß die OH-Konzentration von einem zentralen Minimum zu einem Maximum ohne Wendepunkt ansteigt, daß im Bereich zwischen Minimum und Maximum die Brechzahlhomogenität  $2 \cdot 10^{-6}$  oder geringer ist und daß eine Wasserstoffdotierung vorliegt. Eine derartige Vorform weist Profile der OH-Konzentration, der Cl-Konzentration und der fiktiven Temperatur auf, die zur Erreichung einer hohen Brechzahlhomogenität einzustellen sind. Die Verfahren zur Herstellung der optischen Bauteile umfassen in jedem Fall die Schritte zum Entfernen von Schichtungen und zum Dotieren mit Wasserstoff, die den gesamten Herstellungsprozeß kompliziert und teuer gestalten. Darüber hinaus ist die Widerstandsfähigkeit nur bis zu einer relativ geringen Laserschußzahl von  $10^7$  (Energiedichten: 400 bzw. 100 mJ/cm<sup>2</sup>, Schußfrequenzen: 100 Hz,  $\lambda$ : 248 bzw. 193 nm) angegeben.

Die US 5 325 230 A baut auf der US 5 086 352 A auf und erhebt für das optische Bauteil aus synthetischem Kieselglas zusätzlich die Forderung nach fehlenden Sauerstoffdefekten und nach einer Spannungs Doppelbrechung, die  $< 5$  nm/cm betragen soll. Die OH-Konzentrationsverteilung ist axialsymmetrisch. Auch in diesem Fall sind bei der Herstellung der optischen Bauteile Schichtungen zu entfernen und Dotierungen mit Wasserstoff vorzunehmen. Es sind erhebliche und kostspielig Anstrengungen zum Erreichen einer hohen Reinheit des Kieselglases notwendig, die auch darin zum Ausdruck kommen, daß

besondere Maßnahmen zum Lagern der Ausgangsstoffe ergriffen werden müssen.

In der EP 0 747 327 A1 wird ein Verfahren zur Wärmebehandlung und Konsolidierung einer Kieselglaspreform beschrieben, wodurch eine Reduzierung der laserinduzierten Schädigung des Kieselglases erreicht werden soll. Aussagen zur Brechzahlhomogenität, zur Form und Masse der herstellbaren Körper, zur Anwendbarkeit des hergestellten Kieselglases unter extremen Bedingungen sind nicht zu finden. Die dargestellten Absorptionserhöhungen bei 248 nm bzw. 193 nm sind nur bis zu wenigen Millionen Schuß tolerabel.

Die EP 0 622 340 A1 offenbart ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines Körpers aus synthetischem Kieselglas. Ein aus mindestens fünf Düsen bestehender Brenner wird derart mit Brenngas versorgt, daß das hergestellte synthetische Kieselglas einen gegenüber dem H<sub>2</sub>-Gehalt optimierten OH-Gehalt aufweist. Es fehlen Aussagen zur erreichten DUV-Widerstandsfähigkeit und Brechzahlhomogenität. Zur Erzielung von OH-Gehalten oberhalb von 1150 ppm ist dieses Verfahren bezüglich des erzielbaren Aufwuchsverhaltens instabil.

Im EP 0720 969 A1 sind ein Kieselglas, ein dieses Kieselglas enthaltendes optisches Bauteil und ein Herstellungsverfahren für das Kieselglas beschrieben. Zur Herstellung der Vorformen wird ein nach unten gerichteter Brenner verwendet. Die Widerstandsfähigkeit des Kieselglases gegenüber der Excimerlaserstrahlung liegt bei relativ geringen Schußzahlen von ca. 10<sup>6</sup>. Ein Cl-Gehalt von 10 ppm wird durch eine außerordentlich geringe, unwirtschaftliche Rohstoffzugabe von 70 g/min · cm<sup>2</sup> durch die Mitteldüse des Brenners erreicht. Die OH-Konzentration des Kieselglases liegt im wesentlichen bei nur 900 ppm.

Die EP 0 720 970 A1 ist auf ein Kieselglas für Zwecke der Fotolithografie, ein dieses Kieselglas enthaltendes optisches Bauteil, ein das Bauteil enthaltendes fotolithografisches Gerät und ein Verfahren zur Herstellung des Kieselglases gerichtet. Es werden Bedingungen zur Herstellung einer Vorform angegeben, die auch im DUV brauchbar ist. Allerdings ist die Widerstandsfähigkeit des Kieselglases gegen Excimerlaserstrahlung nur bis 10<sup>6</sup> Schuß dargestellt. Am Kieselglas wird eine F-Dotierung vorgenommen, die bekanntlich geringe Streuverluste gewährleistet und eine günstige Wirkung auf die DUV-

Resistenz ausübt. Allerdings dürfte sich durch die F-Dotierung keine hohe optische Homogenität des geschmolzenen Quarzglases erreichen lassen. Bei der  $\text{SiO}_2$ -Abscheidung an den Orten mit höchster Temperatur bildet sich dort auch die höchste OH-Konzentration und die höchste F-Konzentration heraus. Es findet also eine Fehleraddition statt, die den  
5 Gradienten des Brechzahlverlaufs vergrößert.

Schließlich ist in der EP 0 735 006 ein Verfahren zur Herstellung von Quarzglas beschrieben, bei dem der Aufwachsprozeß des künstlich hergestellten Quarzglases in vertikaler Richtung erfolgt. Die  
10 Prozeßführung erfolgt so, daß die Schichtungen immer nur senkrecht zur Aufwachsrichtung der Vorform auftreten.

Durch die Erfindung sollen Mängel der bekannten synthetischen Kieselgläser vermieden werden, die deren Einsatz für extreme  
15 Anwendungen im DUV bisher nicht gestattet haben. Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, unter Anwendung der Flammenhydrolyse ein synthetisches Kieselglas herzustellen, das höchsten Ansprüchen bezüglich der Widerstandsfähigkeit gegenüber Excimerlaserstrahlung im DUV bei hoher Energiedichte und bezüglich der optischen Homogenität  
20 genügt. Es ist ferner Aufgabe der Erfindung, eine für die Herstellung dieses Kieselglases besonders geeignete Vorrichtung anzugeben, die die Ausbeute des Herstellungsprozesses maximal gestaltet.

Gemäß der Erfindung wird diese Aufgabe durch die kennzeichnenden  
25 Merkmale des ersten Patentanspruchs gelöst. Es kann auch Strahlung anderer Wellenlängen verwendet werden, wenn sie nur unter 250 nm liegt. Die im ersten Patentanspruch genannten Anregungsbedingungen können verändert werden; bspw. ergibt sich für eine Laserschußfrequenz (Frequenz)  $\geq 400$  Hz, eine Laserschußzahl (Schußzahl)  $\geq 10^8$  und eine  
30 Energiedichte  $\leq 25 \text{ mJ/cm}^2$  für die Wellenlänge  $\lambda_1 = 248 \text{ nm}$  eine Transmissionsverringerung  $\Delta T \leq 0,05\%$ , die aber dem Damage-Verhalten bei den im ersten Patentanspruch genannten Werten entspricht. Sie liegt daher im Rahmen der Erfindung. Generell kann gesagt werden, daß bei veränderter Bestrahlung zwar eine veränderte Verringerung der inneren  
35 Transmission jedoch ein unverändertes Damage-Verhalten auftritt. Unter dem Damage-Verhalten versteht der Fachmann eine Langzeitschädigung,



- 7 -

z. B. eine Transmissionsveränderung, von synthetischem Quarzglas unter Einwirkung von Excimerlaserstrahlung.

Der Kernbereich der Vorform erstreckt sich über mindestens 50 bis 90% des Vorformdurchmessers, der bis zu 18 cm und mehr betragen kann. Sie weist weder eine axiale noch eine zu ihrer Aufwachsrichtung quer liegende Schichtung auf; ihr gesamtes Volumen ist schichtungsfrei. Der Aufwachsbereich der walzenförmigen Vorform hat einen zentrumsnahen, zumindest nahezu ebenen Teil, der im wesentlichen mit dem Kern übereinstimmt, und einen peripheren Teil mit parabolischer Fläche, die in eine zylindrische Mantelfläche der walzenförmigen Vorform übergeht. Der für die unterschiedlichen Zwecke nutzbare Querschnittsbereich der Vorform, in dem die Qualität des synthetischen Kieselglases den jeweiligen Anforderungen genügt, ist unterschiedlich. Bspw. genügt es für den Einsatz in Beleuchtungssystemen für Excimerlasern, daß das synthetische Kieselglas eine hohe Beständigkeit und Transmission bei hinreichende Homogenität aufweist. In dem Fall könnten 70 bis 90% des inneren Querschnitts der Vorform genutzt werden. Werden aus der Vorform Projektionselemente zur Führung energiereicher Laserstrahlung hergestellt, so ist unter gleichen Voraussetzungen eine Beschränkung auf die inneren 50 bis 70% des Querschnitts der Vorform notwendig. Dabei ist maßgeblich, daß über diesen inneren Querschnitt nicht nur eine hohe Beständigkeit und Transmission, sondern auch eine hohe Homogenität besteht; das heißt aber, daß der OH-Gehalt der Vorform über diesen inneren Querschnitt auf  $\pm 10$  ppm konstant ist. Vorteilhaft beträgt der OH-Gehalt des Kernbereichs der Vorform mindestens 1250 ppm mit einer Toleranz von  $\pm 10$  ppm. Ihr Cl-Gehalt überschreitet 20 ppm nicht und beträgt vorzugsweise 5 bis 15 ppm. Der H<sub>2</sub>-Gehalt des Kernbereichs der Vorform beträgt vorteilhaft  $\geq 1 \cdot 10^{18}$  Moleküle/cm<sup>3</sup>. Eine Vorform mit den vorstehend genannten Parametern ist in hohem Maße gegen energiereiche DUV-Strahlung widerstandsfähig, weist eine hohe Brechzahlkonstanz auf und eignet sich vorzüglich zur Herstellung von optischen Bauelementen wie DUV-Stepperlinsen, Laserstrahlführungselementen, Fotomasken u. a.. Zumindest über einen Teil des Kernbereichs weist die Vorform vorteilhaft eine Brechzahlhomogenität von  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  auf. Dabei können in der Vorform Spuren von Verunreinigungselementen (z. B. Cr, Co, Fe, Ni, Cu, V, Zn,

- 8 -

Al, Li, K, Na) bis zu 500 ppb enthalten sein. Die erfindungsgemäße Vorform benötigt keine zusätzlichen Dotierungen mit  $H_2$ , F u. a., um sie für Aufgaben in DUV-Excimerlaserstrahlung gebrauchsfähig zu machen. Auch eine Nachbehandlung des synthetischen Kieselglases in  
5 reduzierender Atmosphäre ist nicht erforderlich. Ggf. ist es vorteilhaft, die optischen Bauelemente aus dem Material des Kernbereichs herauszuschneiden.

Eine Vorrichtung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Vorform umfaßt  
10 eine im wesentlichen horizontale Muffel mit zwei gegenüberliegend angeordneten, unterschiedlich großen Öffnungen, von denen die größere zur Einführung der Vorform und die kleinere zur Einführung eines Brenners dient, und mit einem Innenraum, der sich von der größeren zur kleineren Öffnung verengt. Der Brenner weist coaxial zueinander und zur  
15 Brennerachse angeordnete Düsen auf, von denen die mittlere das Grundmaterial, z. B.  $SiCl_4$  und  $O_2$ , und die äußeren das Brenngas, z. B.  $H_2$  und  $O_2$ , parallel zueinander und zur Brennerachse ausströmen lassen. Die Verengung erfolgt im wesentlichen kontinuierlich. Die Muffel hat im  
20 Gegensatz zu ähnlichen bekannten Vorrichtungen oben weder eine Öffnung noch eine Ausbuchtung. Die Gesamtlänge der Muffel ist mindestens zweimal so groß wie der Durchmesser der glasigen Vorform. Ihre nahezu ebene Frontfläche befindet sich vorteilhaft im Zentrum des Innenraumes der Muffel. Zur Gewährleistung einer ausreichenden und konstanten Innentemperatur sowie einer geringen Abstrahlung ist die  
25 Muffel günstigerweise dreischichtig ausgebildet. Von Vorteil ist es, wenn der Abstand der im wesentlichen rotationssymmetrischen Vorformoberfläche von der Innenraumbegrenzungsfläche in Abhängigkeit von den Stömungsverhältnissen für das Abgas 5 bis 100 mm beträgt. Weiterhin ist es günstig, wenn der Abstand des Brenners von der Vorform  
30 in Abhängigkeit von der Brennerdüsengeometrie und den Brenngasvolumenströmen 135 bis 350 mm beträgt. Für die kleinere Öffnung, in der der Brenner frei beweglich angeordnet ist, ist ein Durchmesser von 50 bis 100 mm empfehlenswert.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung gewährleistet durch die  
35 Innengeometrie der Muffel und die Fahrweise des Brenners eine definierte Umströmung der Vorform mit Brenngas sowie die Aufschmelzung von

grundsätzlich beliebig langen Vorformen. Es ist keine Nachbehandlung (Verdrillung, Dotierung) der Vorform erforderlich. Lediglich eine Veränderung der Geometrie zur Anpassung der Vorform an den vorgesehenen Verwendungszweck kann mit einer Erwärmung der Vorform verbunden sein. Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist es trotz einer extremen Prozeßführung möglich, optisch homogene und im DUV gegen energiereiche Laserstrahlen beständige Vorformmassen von 50 kg und mehr im normalen Schmelzprozeß zu erschmelzen.

Die Erfindung wird nachstehend an Hand der schematischen Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 eine erfindungsgemäße Vorrichtung zum Aufschmelzen einer erfindungsgemäßen Vorform,
- Fig. 2 ein Diagramm, bei dem die innere Transmission eines aus einer Vorform herausgetrennten Kieselglasblocks in Abhängigkeit von der Laserpulszahl für eine Wellenlänge  $\lambda_1 = 248$  nm aufgetragen ist,
- Fig. 3 ein der Fig. 2 entsprechendes Diagramm für  $\lambda_2 = 193$  nm,
- Fig. 4 eine Draufsicht auf eine erfindungsgemäße Vorform und
- Fig. 5 vier Diagramme a, b, c, d, die sich für die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) bei Durchstrahlung mit Laserlicht der Wellenlängen  $\lambda_1 = 248$  nm und  $\lambda_2 = 193$  nm, den OH-Gehalt und die Spannungsdoppelbrechung ergeben.

In Fig. 1 ist eine, einen geringen Wärmeverlust durch Abstrahlung bewirkende, horizontal angeordnete Muffel 10 mit drei Schalen 11, 12, 13 dargestellt, von denen die Schale 11 aus einem Isolierstoff hoher Porosität, z. B. Keramikfasermaterial, die Schale 12 aus Feuerbeton oder Schamotte und die Schale 13 aus einem hochtemperaturbeständigen Material, bspw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder SiC, besteht. Die Muffel 10 besitzt einen Innenraum 14 mit einerseits einer kleineren Öffnung 15 zur Einführung eines Brenners 16 und andererseits größeren Öffnung 17, durch die eine aufzuschmelzende Vorform 18, deren geometrische Achse mit ihrer Drehachse X-X identisch ist, in die Muffel 10 hineinragt. Zur Achse X-X ist auch zumindest der die Vorform 18 umschließende Teil der Muffel 10

- 10 -

zumindest angenähert rotationssymmetrisch. Zwischen einer parabolischen Seitenfläche 19 der Vorform 18 und einer Begrenzungsfläche 20 des Innenraums 14 besteht ein Abstand  $a$ , der hier vorteilhaft nicht größer als 50 mm und nicht kleiner als 15 mm ist, um Ablagerungen des Aufschmelzmaterials an der Begrenzungsfläche 20 zu vermeiden. Die Vorform 18 weist im Innenraum 14 eine Kappe 21 auf, deren im wesentlichen ebene Frontfläche, das Plateau 22, sich im Zentrum der Muffel 10 befindet und rechtwinklig zur Achse X-X gerichtet ist. Die parabolische Seitenfläche 19 der Vorform 18 ist die Flanke der Kappe 21. Der Brenner 16 ist durch die Öffnung 15, die in diesem Ausführungsbeispiel 60 mm Durchmesser hat, in den von der Rotationssymmetrie abweichenden Teil der Muffel 10 so eingeführt, daß seine Achse Y-Y geringfügig zur Rotationsachse X-X geneigt ist und unterhalb des Durchstoßpunktes der Rotationsachse X-X durch das Plateau 22 auf dieses trifft. Er weist mehrere im einzelnen nicht dargestellte, zueinander parallel gerichtete Düsen auf. Dabei entströmen der zentral angeordneten Düse  $410 \text{ g/min} \cdot \text{cm}^2 \text{ SiCl}_4$  und den dazu peripher angeordneten Düsen  $14,5 \text{ m}^3/\text{h} \text{ H}_2$  sowie  $7 \text{ m}^3/\text{h} \text{ O}_2$ , so daß sich eine Aufwachsgeschwindigkeit von  $8 \text{ mm/h}$  ergibt. Der Brenner 16 ist in der Öffnung 15 justierbar. Die Flamme 23 des Brenners 16 ist auf das Plateau 22 gerichtet.

Im Prozeß der Herstellung der Vorform 18 aus synthetischem Kieselglas, der grundsätzlich bspw. der DE 42 03 287 C2 entnehmbar ist, werden mittels  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flamme aus  $\text{SiCl}_4$   $\text{SiO}_2$ -Partikel gebildet und sofort glasig bei Temperaturen von über  $2000^\circ\text{C}$  zur walzenförmigen, glasigen Vorform 18 aufgeschmolzen. Diese Vorform 18 hat ein rotationssymmetrisches Brechzahlprofil. Die am Ende des Schmelzprozesses der erfindungsgemäßen Anordnung entnommene erfindungsgemäße Vorform wird einem üblichen Kühlprozeß unterworfen, um innere Spannungen auf  $\leq 5 \text{ nm/cm}$  Spannungsdoppelbrechung abzubauen. Die Vorform 18 weist keinerlei Schichtungen auf. Mit der vorstehend beschriebenen Anordnung wird die walzenförmige Vorform 18 geschaffen, deren synthetisches Kieselglas die o. g. Parameter zum OH- und Cl-Gehalt sowie zur inneren Transmission und zur außerordentlich geringen Transmissionsverringerung unter den

angegebenen Bestrahlungsbedingungen sowie eine hohe optische Homogenität aufweist. Sie sind den folgenden Figuren entnehmbar.

Im kartesischen Koordinatensystem der Fig. 2 sind entlang der Abszisse  
5 die Laserpulszahlen 100 bis 1100, multipliziert mit  $10^6$ , und entlang der  
Ordinate die innere Transmission in % bei 10 mm Glasschichtdicke  
aufgetragen. Die Kurve 1 stellt die innere Transmission  $T_i$  für Laserlicht  
der Wellenlänge 248 nm eines erfindungsgemäßen Kieselglases dar, die  
10 mit 99,84 % sehr hoch und bis zu  $700 \cdot 10^6$  Laserpulsen konstant ist. Erst  
dort fällt sie leicht ab, und zwar um 0,02 % bis zu  $1100 \cdot 10^6$  Laserpulsen.  
Die Transmissionsverringerung  $\Delta T$  liegt also bei  $900 \cdot 10^6$  Laserpulsen  
weit unter dem oben genannten Wert von 0,1 %. Die weiteren  
Bedingungen sind: Laserfrequenz = 300 Hz, Energiedichte =  $10 \text{ mJ/cm}^2$ .

15 Für das kartesische Koordinatensystem der Fig. 3 gelten die gleichen  
Maßbeziehungen wie zu Fig. 2. Das 10 mm dicke Kieselglas ist einer  
Laserstrahlung mit folgenden Bedingungen ausgesetzt:  $\lambda_2 = 193 \text{ nm}$ ,  
Laserfrequenz = 300 Hz, Energiedichte =  $1,5 \text{ mJ/cm}^2$ . Die Kurve 2 stellt  
die innere Transmission des erfindungsgemäßen Kieselglases dar, die bis  
20 zu  $300 \cdot 10^6$  Laserimpulsen konstant ist, zwischen  $300 \cdot 10^6$  und  
 $500 \cdot 10^6$  Laserimpulsen um 0,05% sowie zwischen  $500 \cdot 10^6$  und  
 $700 \cdot 10^6$  Laserimpulsen um 0,04% abfällt und danach bis zu  $1100 \cdot 10^6$   
Laserimpulsen konstant bleibt. Auch in diesem Fall wird die Bedingung  
für die Transmissionsverringerung  $\Delta T \leq 0,1\%/cm$  eingehalten.

25 In Fig. 4 ist der Grundriß einer Vorform 18 mit einem Radius  $r = 6 \text{ cm}$   
teilweise dargestellt. Der Radiusvektor  $r$  bildet die Abszisse in der  
folgenden Fig. 5. Dabei gelten die zu den Figuren 2 und 3 genannten  
Anregungsbedingungen für die Laserstrahlung.

30 In Fig. 5a sind für die Wellenlänge  $\lambda_1$  die LIF-Werte durch eine Kurve 3  
in Abhängigkeit vom Radius von cm zu cm dargestellt. Zur Ermittlung  
LIF-Werte wurden die von W. Triebel u. a. in der Ztschr. Technisches  
Messen, Bd. 63 (1996) Heft 7/8, Seiten 291 - 295 veröffentlichten  
35 Erkenntnisse zur Ermittlung der die Langzeitstabilität optischer  
Bauelemente bei Laserbestrahlung beeinflussenden Parameter in

Anwendung gebracht. Der Zustand einer unveränderten Lumineszenz wurde nach 2000 Laserschüssen erreicht, in dem eine unveränderte Lumineszenz bei einer Wellenlänge von 650 nm gemessen wurde. Die über den Radius ermittelten LIF-Werte von 0,7 bis 2,5 liegen bei etwa  
5 1/10 der LIF-Werte der zum Stand der Technik bekannten einschlägigen Erzeugnisse. Entsprechendes gilt auch für die LIF-Werte der Wellenlänge  $\lambda_2$ , die in Fig. 5b als Kurve 6 von cm zu cm Radius dargestellt sind und von der Mitte bis zum Rande der Vorform 18 von 0,55 bis 1,8 reichen.

In Fig. 5c ist der über dem Radius ermittelte OH-Gehalt in einer Kurve 4  
10 von cm zu cm abgetragen. Dabei zeigt sich, daß er in einem Kernbereich von 4 cm weit über dem Mindestwert von 1150 ppm liegt und daß dieser Mindestwert noch an der Peripherie der Vorform 18 mit 1180 ppm eingestellt wird.

In Fig 5d sind die über dem Radius gemessenen Werte der  
15 Spannungsdoppelbrechung (SDB) in einer Kurve 5 abgetragen. Es zeigt sich, daß zumindest im Kernbereich bis 4 cm die Werte weit unter dem Grenzwert von 5 nm/cm Schichtdicke für die Spannungsdoppelbrechung liegen und daß in der Randzone ( $r = 5$  bis 6 cm) der Vorform 18 dieser Grenzwert wenigstens nahezu eingehalten wird.

20

Alle in der Beschreibung, den nachfolgenden Ansprüchen und der Zeichnung dargestellten Merkmale können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination miteinander erfindungswesentlich sein.

Bezugszeichenliste

1, 2, 3, 4, 5, 6	Kurven
10	Muffel
11, 12, 13	Schalen
14	Innenraum
15	kleinere Öffnung
16	Brenner
17	größere Öffnung
18	Vorform
19	parabolische Seitenfläche
20	Begrenzungsfläche
21	Kappe
22	Plateau
23	Flamme
X-X	Rotationsachse
Y-Y	Achse des Brenners

Patentansprüche

1. Vorform aus synthetischem Kieselglas, die nach dem Verfahren der  
5 Flammenhydrolyse mit nachfolgender Kühlung hergestellt worden und  
zur Anwendung mit energiereicher DUV-Strahlung im  
Wellenlängenbereich unter 250 nm geeignet ist, gekennzeichnet durch  
einen Kernbereich, dessen OH-Gehalt  $\geq 1150$  ppm, dessen  
Spannungsdoppelbrechung  $\leq 5$  nm/cm und dessen Widerstandsfähigkeit  
10 gegenüber energiereicher DUV-Strahlung durch eine  
Transmissionsverringerung von  $\Delta T \leq 0,1\%$ /cm Dicke gegeben ist,  
wenn das Kieselglas folgende Bestrahlung erfahren hat: Wellenlänge  $\lambda_1 = 248$  nm, Laserschußfrequenz  $\geq 300$  Hz, Laserschußzahl  $\geq 10^9$  und  
Energiedichte  $\leq 10$  mJ/cm<sup>2</sup> sowie Wellenlänge  $\lambda_2 = 193$  nm,  
15 Laserschußfrequenz  $\geq 300$  Hz, Laserschußzahl  $\geq 10^9$  und Energiedichte  
 $\leq 5$  mJ/cm<sup>2</sup>.
2. Vorform gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei  
veränderter Bestrahlung zwar eine veränderte  
20 Transmissionsverringerung, jedoch ein unverändertes Damage-  
Verhalten auftritt.
3. Vorform gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Durchmesser des Kernbereichs mindestens 50% des  
25 Vorfordurchmessers beträgt.
4. Vorform gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie in ihren  
Volumen keine Schichtung aufweist.
- 30 5. Vorform gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der OH-  
Gehalt des Kernbereichs  $\geq 1250$  ppm ist.
6. Vorform gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Cl-  
Gehalt  $\leq 20$  ppm ist.



7. Vorform gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der  $H_2$ -Gehalt des Kernbereichs  $\geq 1 \cdot 10^{18}$  Moleküle/cm<sup>3</sup> beträgt.
8. Vorform gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest  
5 im Kernbereich Spuren von Verunreinigungselementen bis zu 500 ppb  
enthalten sind.
9. Vorform gemäß Anspruch 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der  
OH-Gehalt über den Querschnitt des Kernbereichs mit einer Toleranz  
10 von  $\pm 10$  ppm konstant ist.
10. Vorform gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß sie zumindest in einen Teil des  
Kernbereichs eine Brechzahlhomogenität von  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  aufweist.  
15
11. Vorrichtung zur Herstellung der Vorform gemäß mindestens einem der  
Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine horizontal  
angeordnete Muffel mit zwei einander gegenüber liegenden  
unterschiedlich großen Öffnungen versehen ist, von denen die größere  
20 zur Entnahme der Vorform und die kleinere zur Einführung eines  
Brenners dient, und daß der Muffelinnenraum sich von der größeren  
zur kleineren Öffnung verengt.
12. Vorrichtung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die  
25 Gesamtlänge der Muffel mindestens gleich dem Zweifachen des  
Durchmessers der glasigen Vorform ist.
13. Vorrichtung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Frontfläche der Vorform sich im Zentrum des Innenraumes der Muffel  
30 befindet.
14. Vorrichtung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Muffel dreischichtig ausgebildet ist.

- 16 -

15. Vorrichtung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand der Vorformoberfläche von der Innenaumbegrenzungsfläche 5 bis 100 mm beträgt.
- 5 16. Vorrichtung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand des Brenners von der Frontfläche der Vorform 135 bis 350 mm beträgt.
- 10 17. Vorrichtung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die kleinere Öffnung, in deren Ebene der Brenner einstellbar angeordnet ist, einen Durchmesser von 50 bis 100 mm hat.

1/2

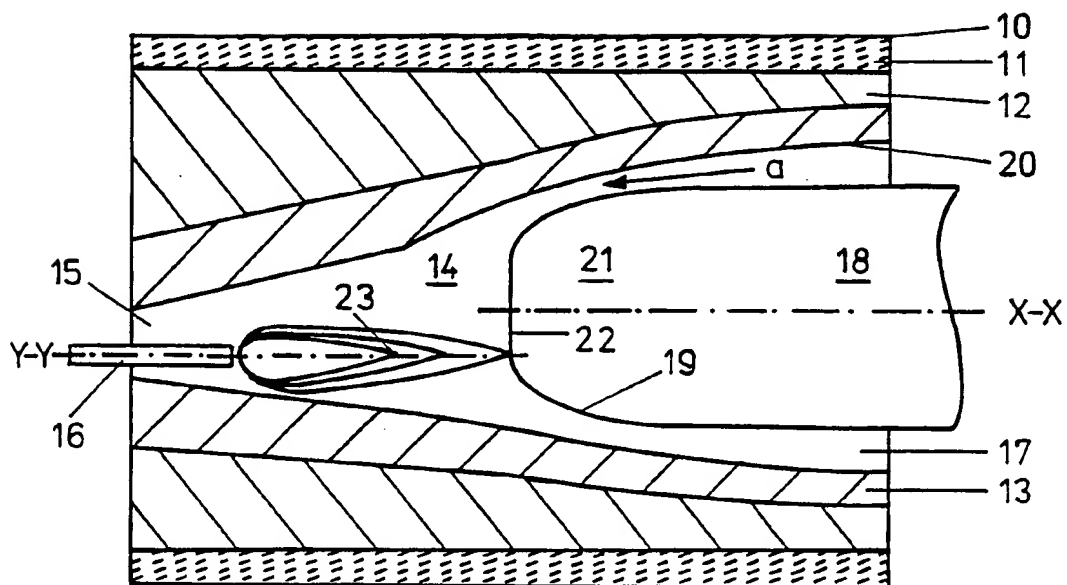


Fig. 1

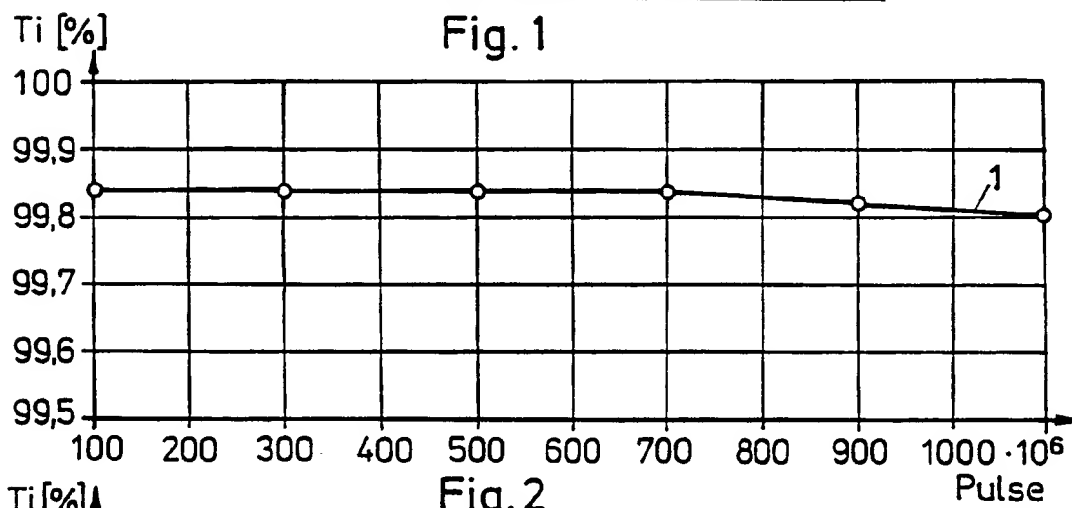


Fig. 2

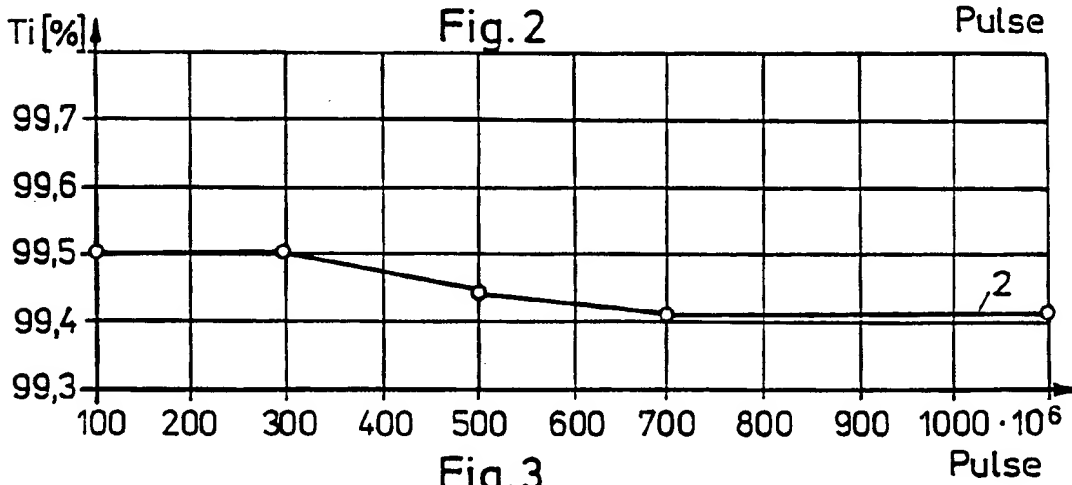


Fig. 3

2/2

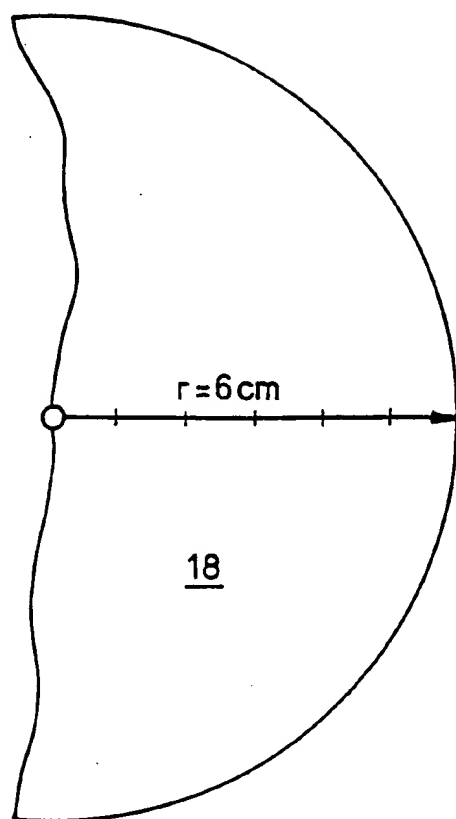


Fig. 4

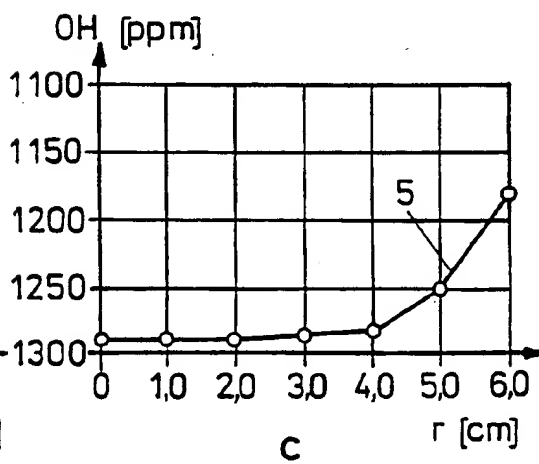
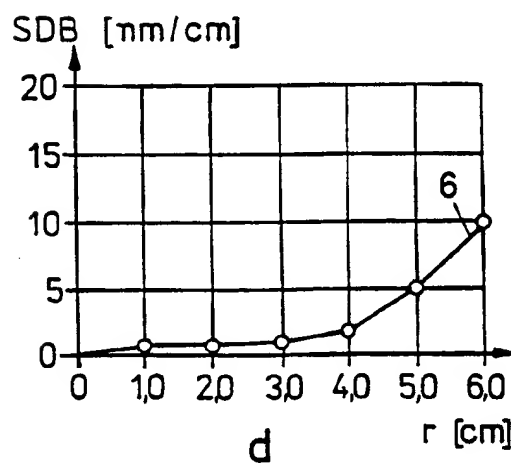
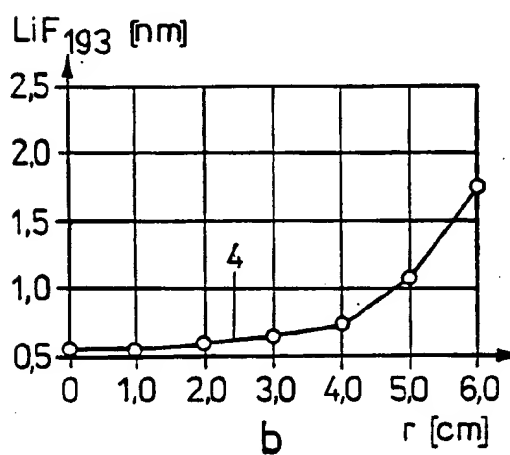
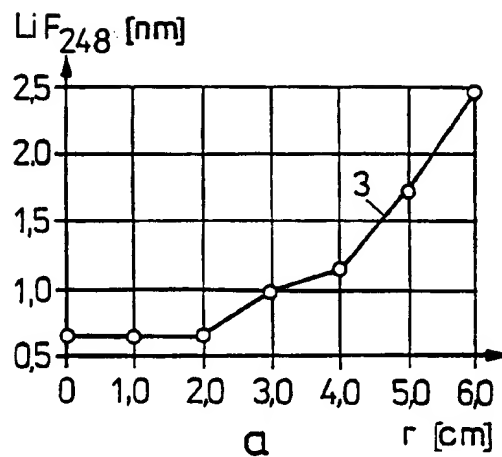


Fig. 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

PCT/EP 98/01311

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C03C3/06 C03B19/14 C03C4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C03C C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 720 970 A (NIKON CORP.) 10 July 1996 cited in the application	1
A	see page 15, line 56 - page 16, line 23; figures 7,10; examples 1,7; table 3	11
A	EP 0 401 845 A (SHIN-ETSU QUARTZ PRODUCTS CO. LTD.) 12 December 1990 cited in the application see page 12, line 6 - line 55; example 8; table 2A	1, 11
A	EP 0 673 888 A (SHIN-ETSU QUARTZ PRODUCTS CO. LTD.) 27 September 1995 cited in the application see column 32, line 6 - line 16; figure 12; example 1	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 July 1998

Date of mailing of the international search report

06/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stroud, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I. International Application No

PCT/EP 98/01311

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 483 752 A (SHIN-ETSU QUARTZ PRODUCTS CO. LTD.) 6 May 1992 cited in the application see claims 16,17; examples 3,13; table 1 ---	1
A	EP 0 622 340 A (SHIN-ETSU CHEM. CO. LTD.) 2 November 1994 cited in the application see figures 2,3; example 2; table 1 ---	1
A	EP 0 735 006 A (NIKON CORP.) 2 October 1996 cited in the application see page 5, line 56 - page 6, line 3; figure 5 ---	11
A	DE 42 03 287 A (BOL GMBH) 5 August 1993 cited in the application see the whole document ---	11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 8, 29 September 1995 & JP 07 138028 A (SHIN-ETSU CHEM. CO. LTD.), 30 May 1995, see abstract ---	11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 373, 6 October 1988 & JP 63 123831 A (SUMITOMO ELECTRIC IND. LTD.), 27 May 1988, see abstract ---	11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 14, 12 January 1990 & JP 01 257146 A (JAPAN METALS & CHEM. CO. LTD.), 13 October 1989, see abstract ---	11
P,A	EP 0 780 345 A (CORNING INC.) 25 June 1997 see the whole document -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

I. International Application No

PCT/EP 98/01311

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0720970 A	10-07-1996	DE 69600216 D	14-05-1998
		EP 0720969 A	10-07-1996
		JP 2770224 B	25-06-1998
		JP 8259255 A	08-10-1996
		JP 9002828 A	07-01-1997
		US 5707908 A	13-01-1998
EP 0401845 A	12-12-1990	AT 116448 T	15-01-1995
		DE 69015453 D	09-02-1995
		DE 69015453 T	01-06-1995
		JP 3088742 A	15-04-1991
		JP 6053593 B	20-07-1994
		US 5086352 A	04-02-1992
		US 5325230 A	28-06-1994
		JP 3109233 A	09-05-1991
		JP 6027013 B	13-04-1994
		JP 3101282 A	26-04-1991
		JP 6048734 B	22-06-1994
		JP 1898031 C	23-01-1995
		JP 3088743 A	15-04-1991
		JP 6027014 B	13-04-1994
EP 0673888 A	27-09-1995	JP 7267662 A	17-10-1995
EP 0483752 A	06-05-1992	JP 4164833 A	10-06-1992
		JP 8025764 B	13-03-1996
		JP 4164834 A	10-06-1992
		JP 8025765 B	13-03-1996
		JP 4224130 A	13-08-1992
		JP 8000711 B	10-01-1996
		JP 4224131 A	13-08-1992
		JP 8000712 B	10-01-1996
		AT 135669 T	15-04-1996
		DE 69118101 D	25-04-1996
		DE 69118101 T	19-09-1996
		US 5410428 A	25-04-1995
		JP 5043267 A	23-02-1993
EP 0622340 A	02-11-1994	JP 6305736 A	01-11-1994
		DE 69401028 D	16-01-1997

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

I. International Application No

PCT/EP 98/01311

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0622340 A		DE 69401028 T	10-04-1997
EP 0735006 A	02-10-1996	JP 8262201 A	11-10-1996
DE 4203287 A	05-08-1993	NONE	
EP 0780345 A	25-06-1997	JP 9328329 A	22-12-1997



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01311

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C03C3/06 C03B19/14 C03C4/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C03C C03B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 720 970 A (NIKON CORP.) 10. Juli 1996 in der Anmeldung erwähnt	1
A	siehe Seite 15, Zeile 56 - Seite 16, Zeile 23; Abbildungen 7, 10; Beispiele 1, 7; Tabelle 3	11
A	EP 0 401 845 A (SHIN-ETSU QUARTZ PRODUCTS CO. LTD.) 12. Dezember 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 12, Zeile 6 - Zeile 55; Beispiel 8; Tabelle 2A	1, 11
A	EP 0 673 888 A (SHIN-ETSU QUARTZ PRODUCTS CO. LTD.) 27. September 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 32, Zeile 6 - Zeile 16; Abbildung 12; Beispiel 1	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Juli 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/08/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stroud, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01311

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 483 752 A (SHIN-ETSU QUARTZ PRODUCTS CO. LTD.) 6.Mai 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 16,17; Beispiele 3,13; Tabelle 1 ---	1
A	EP 0 622 340 A (SHIN-ETSU CHEM. CO. LTD.) 2.November 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Abbildungen 2,3; Beispiel 2; Tabelle 1 ---	1
A	EP 0 735 006 A (NIKON CORP.) 2.Oktober 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5, Zeile 56 - Seite 6, Zeile 3; Abbildung 5 ---	11
A	DE 42 03 287 A (BOL GMBH) 5.August 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 8, 29.September 1995 & JP 07 138028 A (SHIN-ETSU CHEM. CO. LTD.), 30.Mai 1995, siehe Zusammenfassung ---	11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 373, 6.Oktober 1988 & JP 63 123831 A (SUMITOMO ELECTRIC IND. LTD.), 27.Mai 1988, siehe Zusammenfassung ---	11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 14, 12.Januar 1990 & JP 01 257146 A (JAPAN METALS & CHEM. CO. LTD.), 13.Oktober 1989, siehe Zusammenfassung ---	11
P,A	EP 0 780 345 A (CORNING INC.) 25.Juni 1997 siehe das ganze Dokument -----	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01311

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0720970 A	10-07-1996	DE 69600216 D	14-05-1998
		EP 0720969 A	10-07-1996
		JP 2770224 B	25-06-1998
		JP 8259255 A	08-10-1996
		JP 9002828 A	07-01-1997
		US 5707908 A	13-01-1998
EP 0401845 A	12-12-1990	AT 116448 T	15-01-1995
		DE 69015453 D	09-02-1995
		DE 69015453 T	01-06-1995
		JP 3088742 A	15-04-1991
		JP 6053593 B	20-07-1994
		US 5086352 A	04-02-1992
		US 5325230 A	28-06-1994
		JP 3109233 A	09-05-1991
		JP 6027013 B	13-04-1994
		JP 3101282 A	26-04-1991
		JP 6048734 B	22-06-1994
		JP 1898031 C	23-01-1995
		JP 3088743 A	15-04-1991
		JP 6027014 B	13-04-1994
EP 0673888 A	27-09-1995	JP 7267662 A	17-10-1995
EP 0483752 A	06-05-1992	JP 4164833 A	10-06-1992
		JP 8025764 B	13-03-1996
		JP 4164834 A	10-06-1992
		JP 8025765 B	13-03-1996
		JP 4224130 A	13-08-1992
		JP 8000711 B	10-01-1996
		JP 4224131 A	13-08-1992
		JP 8000712 B	10-01-1996
		AT 135669 T	15-04-1996
		DE 69118101 D	25-04-1996
		DE 69118101 T	19-09-1996
		US 5410428 A	25-04-1995
		JP 5043267 A	23-02-1993
EP 0622340 A	02-11-1994	JP 6305736 A	01-11-1994
		DE 69401028 D	16-01-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01311

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0622340 A		DE 69401028 T	10-04-1997
EP 0735006 A	02-10-1996	JP 8262201 A	11-10-1996
DE 4203287 A	05-08-1993	KEINE	
EP 0780345 A	25-06-1997	JP 9328329 A	22-12-1997